

Correction CTM – TD 6

Réactions d'oxydoréduction

I - Nombres d'oxydation du chrome

1. Pour un édifice monoatomique, le NO est égal à la charge totale donc

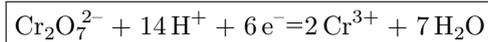
$$\text{NO}(\text{Cr}(\text{s}))=0; \text{NO}(\text{Cr}^{2+})=+II; \text{NO}(\text{Cr}^{3+})=+III$$

2. L'oxygène étant plus électronégatif que le chrome, on peut, en absence de liaison O–O lui attribuer le NO -II. La somme des NO des différents éléments de l'édifice devant être égal à la charge totale, on en déduit :

— Pour CrO_4^{2-} , $\text{NO}(\text{Cr}) + 4\text{NO}(\text{O}) = -2$ soit $\text{NO}(\text{Cr})=+VI$.

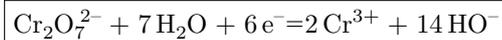
— Pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $2\text{NO}(\text{Cr}) + 7\text{NO}(\text{O}) = -2$ soit $\text{NO}(\text{Cr})=+VI$.

3. Le chrome apparaît avec un NO différent dans les deux édifices, il s'agit donc bien d'un couple redox. L'oxydant a un NO plus élevé que le réducteur : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est l'oxydant et Cr^{3+} le réducteur. La demi-équation correspondante est

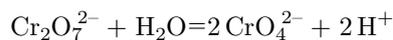


Méthode : on commence par équilibrer l'élément Cr, puis O avec des H_2O , puis H avec des H^+ et enfin les charges avec des e^- . On vérifie finalement que le nombre d'électrons mis en jeu par atome correspond bien à la différence de NO entre oxydant et réducteur (ici $2 \times (VI - III) = 6$).

En milieu basique, on ajoute des HO^- de part et d'autre pour éliminer les protons H^+ et on « élimine » les molécules d'eau excédentaires :



4. Dans CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, le chrome a le même NO (+VI) : ils ne forment pas un couple redox. En appliquant le méthode d'écriture d'une demi-équation, on aboutit à :



Aucun électron n'est mis en jeu, ce qui confirme qu'il ne s'agit pas d'un couple redox. En revanche, il y a un échange de protons H^+ : il s'agit d'un couple acide-base, CrO_4^{2-} étant la forme acide (cède un proton) et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ la forme basique (capte un proton)

II - Prédiction de la réaction favorisée thermodynamiquement

1. On a :

— $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$ donc $E = E_1^\circ + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]$

— $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$ donc $E = E_2^\circ + 0,03 \log [\text{Cd}^{2+}]$

— $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$ donc $E = E_3^\circ + 0,03 \log \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}/p^\circ}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$

2. Frontières :

— Couple Fe^{2+}/Fe : $[\text{Fe}^{2+}]^* = C_{\text{travail}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ donc :

$$E_1^* = E_1^\circ + 0,03 \log C_{\text{travail}} = -0,50 \text{ V} \quad \text{Fe}^{2+} \text{ à droite de la frontière, Fe à gauche.}$$

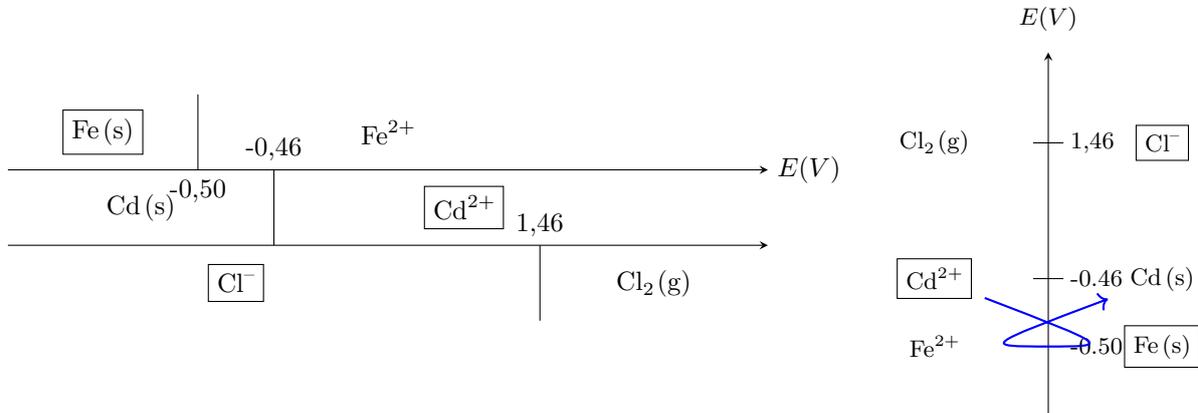
— Couple Cd^{2+}/Cd : $[\text{Cd}^{2+}]^* = C_{\text{travail}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ donc :

$$E_2^* = E_2^\circ + 0,03 \log C_{\text{travail}} = -0,46 \text{ V} \quad \text{Cd}^{2+} \text{ à droite de la frontière, Cd à gauche.}$$

— Couple Cl_2/Cl^- : $[\text{Cl}^-]^* = C_{travail} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et $p_{\text{Cl}_2}^* = p^\circ$ donc :

$$E_3^* = E_3^\circ + 0,03 \log \left(\frac{1}{(C_{travail})^2} \right) = 1,462 \text{ V} . \text{ Cl}_2 \text{ à droite de la frontière, Cl}^- \text{ à gauche.}$$

3. La réaction favorisée thermodynamiquement met en jeu les réactifs présents dans le milieu réactionnel (entourés sur le diagramme suivant) et dont les domaines de prédominance et/ou d'existence sont les plus éloignés. En l'occurrence, il s'agit de $\text{Cd}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(s)}$.



L'équation-bilan de réaction est donc :



4. Démonstration du cours. $K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(E_2^\circ - E_1^\circ)} = 10^{\frac{4}{3}} = 21,5$

5. Le fer solide est en excès, il ne peut donc pas y avoir rupture d'équilibre par disparition d'un réactif dont l'activité est binaire et discrète. La réaction mène donc à un équilibre. On dresse un tableau d'avancement. À l'équilibre, on a :

$$Q_{r,eq} = K^\circ = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{eq}}{[\text{Cd}^{2+}]_{eq}} = \frac{\frac{\xi_{eq}}{V}}{[\text{Cd}^{2+}]_0 - \frac{\xi_{eq}}{V}}$$

La résolution de cette équation mène à :

$$\frac{\xi_{eq}}{V} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_0 K^\circ}{1 + K^\circ} = 9,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} < \frac{\xi_{max}}{V} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

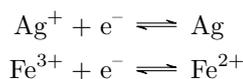
On en déduit : $[\text{Cd}^{2+}]_{eq} = 4,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_{eq} = C_{\text{Cd}(s),eq} = 9,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Le fer solide est en excès.

6. $E_{eq} = E_1^\circ + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]_{eq} = E_2^\circ + 0,03 \log [\text{Cd}^{2+}]_{eq}$

$$E_{eq} = -0,501 \text{ V} .$$

III - Détermination d'un état d'équilibre

1. On a deux couples redox en présence, on écrit les deux demi-équations associées :



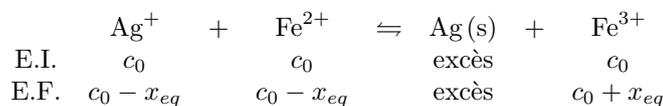
La réaction d'oxydoréduction qui se produit est donc :



On peut alors exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction à partir des formules de Nernst des deux couples associés, on trouve rapidement $K = 10^{\frac{E_{O1} - E_{O2}}{0,06}} = 10^{\frac{0,03}{0,06}} = \sqrt{10} = 3,2$.

Comme les quatre espèces sont présentes dans le mélange réactionnel initial, le sens d'avancement de cette

réaction n'est pas évident. On suppose que l'électrode d'argent est suffisamment massive pour que l'argent solide soit en excès. De ce fait, il ne peut pas y avoir rupture d'équilibre, quel que soit le sens d'avancement de la réaction. Pour déterminer le sens d'avancement, une première démarche est de comparer les potentiels standards des deux couples : on en déduit que Ag^+ paraît plus oxydant que Fe^{3+} et que la réaction va avancer dans le sens direct. On établit alors le tableau d'avancement volumique :



On en déduit l'expression de la constante d'équilibre de la réaction : $K = \frac{c_0 + x_{eq}}{(c_0 - x_{eq})^2}$. Compte-tenu de la valeur obtenue précédemment pour K , on ne peut faire aucune approximation et il faut résoudre l'équation du second degré en x :

$$x^2 - \left(2c_0 + \frac{1}{K}\right)x + \left(c_0^2 - \frac{c_0}{K}\right) = 0$$

La résolution numérique de cette équation mène aux deux racines $x_1 = 5,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ et $x_2 = -3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

La première racine est supérieure à c_0 , ce qui donnerait des concentrations à l'équilibre négatives, il faut donc conserver la racine négative soit $x_{eq} = -3,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et finalement la réaction avance dans le sens inverse. À partir de x_{eq} , on trouve rapidement

$$\boxed{[\text{Ag}^+]_{eq} = [\text{Fe}^{2+}]_{eq} = 0,14 \text{ mol L}^{-1} \quad ; \quad [\text{Fe}^{3+}]_{eq} = 0,06 \text{ mol L}^{-1}}$$

Pour déterminer sans ambiguïté le sens d'avancement de la réaction, il ne faut pas comparer les potentiels standard des deux couples, qui indique uniquement si la réaction est thermodynamiquement favorisée, mais les potentiels initiaux. On a

$$\begin{aligned} E_{1,i} &= E_1^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+]) = E_1^\circ + 0,06 \log(c_0) &&= 0,74 \text{ V} \\ E_{2,i} &= E_2^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = E_2^\circ + 0,06 \log\left(\frac{c_0}{c_0}\right) &&= 0,77 \text{ V} \end{aligned}$$

On a donc $E_{1,i} < E_{2,i}$ (alors que $E_1^\circ > E_2^\circ$) : Ag est oxydé et Fe^{3+} est réduit.

2. Le potentiel à l'équilibre s'obtient directement à partir des formules de Nernst des deux couples redox :

$$\boxed{E_{eq} = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_{eq} = E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_{eq}} \right) = 0,75 \text{ V}}$$

Remarque : on vérifie bien $E_{1,i} < E_{eq} < E_{2,i}$

IV - Pile de concentrations argent-argent

Sel très soluble : $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ est entièrement dissocié selon la réaction :

$\text{Ag}(\text{NO}_3) \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$. La concentration en ion argent est donc : $[\text{Ag}^+] = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Les ions NO_3^- sont spectateurs.

- (a) $\boxed{E = 0,741 \text{ V}}$.
 (b) $\boxed{E' = 0,564 \text{ V}}$.
- (a) On notant 1 l'électrode de gauche et 2 l'électrode de droite, on a :

$$E_{1,i} = E' < E_{2,i} = E$$

donc 1 est la borne négative et 2 la borne positive.

$$(b) \quad \boxed{e = E_{2,i} - E_{1,i} = 0,177 \text{ V}}$$

- (c) Les masses des électrodes sont telles que les quantités de matière en argent solide sont plus grandes que les quantités de matière en argent ionique aqueux. Il ne peut donc pas y avoir rupture d'équilibre. La réaction n'est pas totale. D'autre part, $K^\circ = 1$ donc la réaction n'est pas non plus quasi-totale. De la même façon que dans l'exercice de cours, on trouve :

$$x_{eq} = \frac{\xi_{eq}}{V} = \frac{C_2 - C_1}{2} = 0,049\,95 \text{ mol L}^{-1} \approx 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

On en déduit :

- $[Ag^+]_{1,eq} = C_1 + x_{eq} = [Ag^+]_{2,eq} = C_2 - x_{eq} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- Les variations de masse des électrodes sont $\Delta m = M_{Ag} x_{eq} V = 0,534 \text{ g}$. L'électrode 1 voit sa masse diminuer, tandis que l'électrode 2 voit sa masse augmenter.
- On a : $Q = n_e \mathcal{F} x_{eq} V = 4,8 \cdot 10^2 \text{ C} = 134 \text{ mA h}$.
- $E_{eq} = 0,723 \text{ V}$

V - Oxydoréduction et complexation

Par commodité, on note « g » l'électrode de gauche et « d » l'électrode de droite.

1. Traduction de l'énoncé :

- Sels très solubles : $Ag(NO_3)$ et KCN sont entièrement dissociés selon les réactions : $Ag(NO_3) \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$ et $KCN \rightarrow K^+ + CN^-$. Les concentrations initiales (c'est-à-dire avant qu'une réaction de complexation de l'argent par les cyanures ait lieu à gauche) sont : $[Ag^+]_{g,i} = c_1$, $[CN^-]_{g,i} = c_0$ et $[Ag^+]_{d,i} = c_2$. Les autres ions sont spectateurs.
- Des deux côtés, le couple redox est Ag^+/Ag et les expressions de Nernst sont : $E_g = E^\circ + 0,059 \log [Ag^+]_{g,eq}$ et $E_d = E^\circ + 0,06 \log [Ag^+]_{d,eq}$. La fem s'exprime donc :

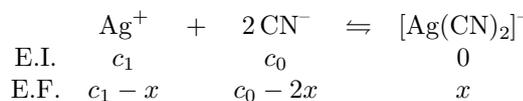
$$E = |E_d - E_g| = \left| 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]_{d,eq}}{[Ag^+]_{g,eq}} \right) \right| \quad (1.1)$$

- La pile étant à vide, la réaction d'oxydoréduction associée ne peut pas avancer. À droite, aucune réaction n'a lieu et donc $[Ag^+]_{d,eq} = [Ag^+]_{d,i} = c_2$. En revanche, à gauche, les ions argent et cyanures peuvent s'engager dans le complexe $Ag(CN)_2^-$. On peut en déduire que $[Ag^+]_{g,eq} < [Ag^+]_{g,i} = c_1$. En remarquant d'après l'énoncé que $c_1 < c_2$, on comprend que $[Ag^+]_{d,eq} > [Ag^+]_{g,eq}$ et donc que (1.1) peut se réécrire sans valeur absolue car $E_d > E_g$.
- La constante d'équilibre de la réaction de dissociation du complexe s'écrit :

$$K_d = \frac{[CN^-]_{g,eq}^2 [Ag^+]_{g,eq}}{[Ag(CN)_2^-]_{eq}} \quad (1.2)$$

2. Résolution :

- Comme $[Ag^+]_{d,eq} = c_2$, l'équation (1.1) se réécrit : $[Ag^+]_{g,eq} = c_2 10^{-\frac{E}{0,06}}$ et donc $[Ag^+]_{g,eq} = 4 \cdot 10^{-2} 10^{-18} = 4,00 \cdot 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$.
- On peut écrire l'équation-bilan puis le tableau d'avancement de la réaction de complexation qui se produit dans le compartiment de gauche :



- Comme $[Ag^+]_{g,eq} = 4,00 \cdot 10^{-20} \text{ mol L}^{-1} \ll c_1$, on peut faire l'approximation $x \simeq c_1$, on en déduit alors les concentrations à l'équilibre : $[CN^-]_{eq} = c_0 - 2c_1 = 3,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et $[Ag(CN)_2^-]_{eq} = c_1 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- En reportant ces valeurs dans l'équation (1.2), on trouve facilement : $K_d = \frac{(3,2 \cdot 10^{-2})^2 (4 \cdot 10^{-20})}{4 \cdot 10^{-3}}$ et donc $K_d = 1,02 \cdot 10^{-20}$.

— Remarque : un calcul littéral complet et sans faire aucune approximation mènerait à

$$K_d = \frac{(c_0 + 2 c_2 10^{-\frac{E}{0,059}} - 2 c_1)^2 c_2 10^{-\frac{E}{0,059}}}{c_1 - c_2 10^{-\frac{E}{0,059}}} = 10^{-20}$$

VI - Détermination d'un potentiel standard

Demi-équations électroniques :

$$I_2 + 2 e^- = 2 I^- \quad \text{et} \quad E = E_1^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right) \tag{1.1}$$

$$3 I_2 + 2 e^- = 2 I_3^- \quad \text{et} \quad E = E_2^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[I_2]^3}{[I_3^-]^2} \right) \tag{1.2}$$

$$I_3^- + 2 e^- = 3 I^- \quad \text{et} \quad E = E_3^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \right) \tag{1.3}$$

Grâce aux demi-équations électroniques, on remarque que : (1.3) = $\frac{3}{2}$ × (1.1) – $\frac{1}{2}$ × (1.2).

On fait la combinaison linéaire $\frac{3}{2}$ × (1.1) – $\frac{1}{2}$ × (1.2) sur les potentiels de Nernst, ce qui mène à :

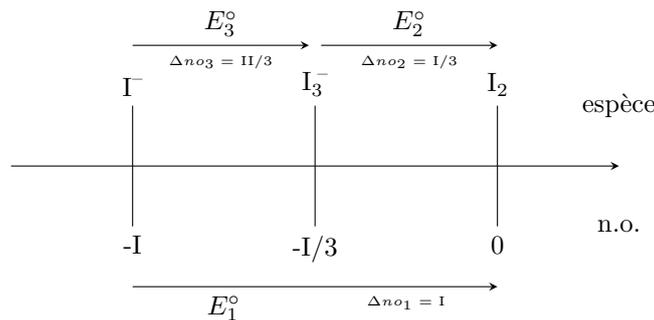
$$\frac{3E}{2} - \frac{E}{2} = \frac{3}{2} \left[E_1^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right) \right] - \frac{1}{2} \left[E_2^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[I_2]^3}{[I_3^-]^2} \right) \right]$$

d'où

$$E = \frac{3E_1^\circ - E_2^\circ}{2} + 0,03 \log \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \right) \tag{1.4}$$

En comparant (1.4) à (1.3), il est évident que : $E_3^\circ = \frac{3E_1^\circ - E_2^\circ}{2} = 0,54 \text{ V}$

Graphiquement, on a la situation suivante :



Et la relation trouvée précédemment peut-être généralisée en :

$$E_1^\circ \Delta n o_1 = E_2^\circ \Delta n o_2 + E_3^\circ \Delta n o_3$$

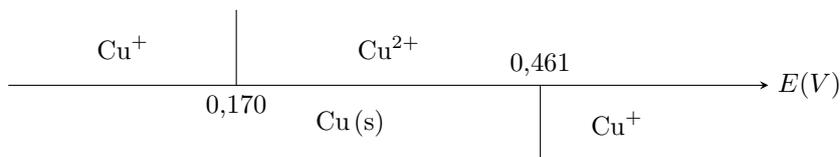
VII - Stabilisation de l'ion Cu^+ en milieu ammoniacal

1. On a les demi-équations électroniques suivantes $Cu^{2+} + e^- = Cu^+$ et $Cu^+ + e^- = Cu$, menant aux potentiels de Nernst $E_1 = E_1^\circ + 0,059 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \right)$ et $E_2 = E_2^\circ + 0,059 \log [Cu^+]$. Les frontières des domaines de prédominance ou d'existence sont respectivement :

— $[Cu^{2+}]^* = [Cu^+]^* = \frac{C_{travail}}{2} \implies E_1^* = E_1^\circ$ et

— $[Cu^+]^* = c_{travail} \implies E_2^* = E_2^\circ + 0,059 \log(c_{travail})$.

La concentration de travail étant $c_{travail} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, on obtient : $E_1^* = 0,170 \text{ V}$ et $E_2^* = 0,461 \text{ V}$.



Le cuivre au degré d'oxydation I a deux domaines disjoints, il réagit donc sur lui-même et se dismute. Il n'est pas stable.

2. On a :

(a) Demi-équations électroniques et potentiels de Nernst :

— $Cu(NH_3)_4^{2+} + 1e^- = Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$ donc $E = E_3^\circ + 0,059 \log \left(\frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2^+][NH_3]^2} \right)$

— $Cu(NH_3)_2^+ + 1e^- = Cu + 2NH_3$ donc $E = E_4^\circ + 0,059 \log \left(\frac{[Cu(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2} \right)$

(b) Expressions des constantes β_4 et β_2 :

— $\beta_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^+]}{[Cu^+][NH_3]^2}$

— $\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$

(c) On en déduit :

— $E = E_3^\circ + 0,059 \log \left(\frac{\beta_4 [Cu^{2+}]}{\beta_2 [Cu^+]} \right)$

— $E = E_4^\circ + 0,059 \log (\beta_2 [Cu^+])$

Or, on a toujours :

— $E = E_1^\circ + 0,059 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \right)$

— $E = E_2^\circ + 0,059 \log [Cu^+]$

Par comparaison, on en déduit :

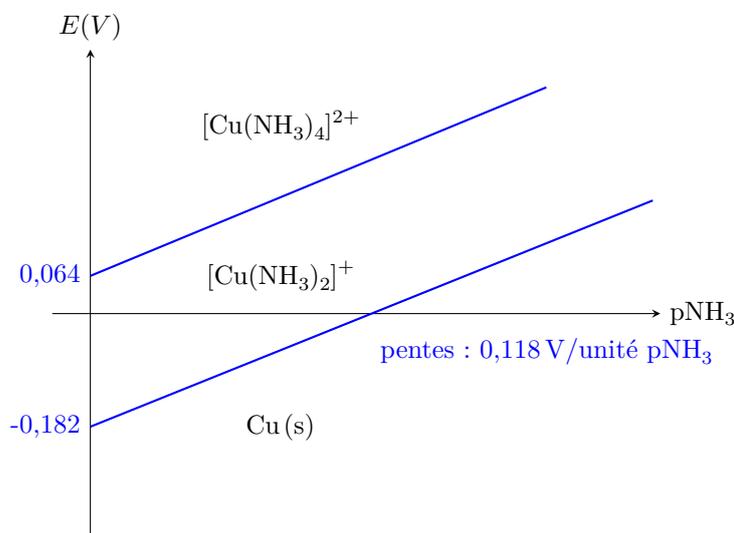
— $E_3^\circ = E_1^\circ - 0,059 \log \left(\frac{\beta_4}{\beta_2} \right) = 0,064 \text{ V}$

— $E_4^\circ = E_2^\circ - 0,059 \log \beta_2 = -0,123 \text{ V}$

3. Frontières :

— Couple $Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^+$: $E_3^* = E_3^\circ + 0,118 p_{NH_3} = 0,064 + 0,118 p_{NH_3}$ en V.

— Couple $Cu(NH_3)_2^+/Cu(s)$: $E_4^* = E_4^\circ + 0,059 \log(c_{travail}) + 0,118 p_{NH_3} = -0,182 + 0,118 p_{NH_3}$ en V.

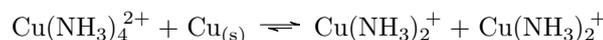


Le cuivre au degré d'oxydation I ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$) a maintenant un seul domaine de prédominance continu. Il n'y a donc plus dismutation du cuivre au degré d'oxydation I. Il est stable en milieu ammoniacal.

4. On a montré, aux questions précédentes, que les potentiels standards des couples ammoniacués $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}_{(s)}$ sont respectivement :

$$E_3^\circ = E_1^\circ - 0,059 \log \left(\frac{\beta_4}{\beta_2} \right) = 0,064 \text{ V} \text{ et } E_4^\circ = E_2^\circ - 0,059 \log \beta_2 = -0,123 \text{ V.}$$

Par conséquent, la réaction d'équation-bilan :



au cours de laquelle 1 électron est échangé, a pour constante :

$$K^\circ = 10^{\frac{E_3^\circ - E_4^\circ}{0,059}} = 10^{3,2}$$

La réaction du cuivre (II) sur le cuivre (0) en milieu ammoniacués est donc très déplacée dans le sens de la formation du cuivre (I) c'est-à-dire de la rétrodismutation¹, ce qui confirme que le cuivre (I) est bien stable en milieu ammoniacal.

Question supplémentaire : Déterminer l'expression de la constante de la réaction en fonction des autres constantes de réaction de l'exercice.

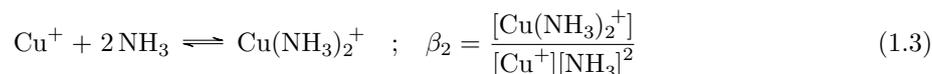
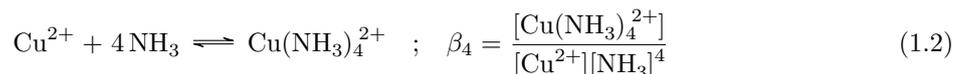
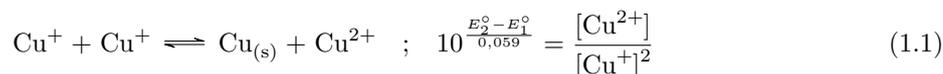
Pour cela, on peut :

- partir des lois d'action de masse donnant les expressions de toutes les constantes de l'exercice en fonction des activités, puis identifier l'expression de la constante recherchée ;
- partir des équations-bilans de toutes les réactions de l'exercice, puis en réaliser la combinaison linéaire permettant de retrouver l'équation-bilan de la réaction étudiée ; l'expression de la constante recherchée se retrouve alors par la « méthode » :

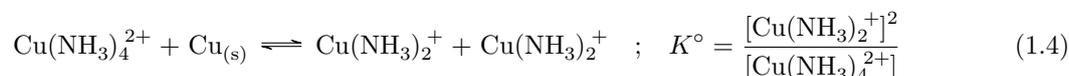
$$\sum_i \alpha_i (i) \rightarrow \prod_i (K_i^\circ)^{\alpha_i}$$

exposée en cours.

Liste des équations-bilans de réactions et leur constante d'équilibre associée :



Équation-bilan de la réaction étudiée et constante d'équilibre recherchée :



Première méthode :

On remarque qu'on peut réécrire K° sous la forme :

$$K^\circ = \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]} \right)^2 \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

On identifie donc $K^\circ = \beta_2^2 \frac{1}{\beta_4} \frac{1}{10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,059}}}$

Deuxième méthode :

On remarque que : (1.4) = 2 × (1.3) – (1.2) – (1.1)

On obtient donc : $K^\circ = \beta_2^2 \frac{1}{\beta_4} \frac{1}{10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,059}}} = 10^{3,2}$

1. Ou médismutation.